

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-147518

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl.

G03F 1/14
H01L 21/027

(21)Application number : 11-330039

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP
ASAHI KASEI ELECTRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1999

(72)Inventor : SHIOKAWA JUNICHI
IMAI HIDEAKI

(54) PELLICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the crystallization of a phenol derivative contained in an organic material used in a pellicle on a mask.

SOLUTION: The amount of a phenol derivative contained in an organic material exposed to the inner face of a mask structure obtained by attaching a pellicle to a photomask and having $\geq 0.1\%$ weight decrease by heating by a heat weight measuring method when heating is carried out at 50° C for 4 hr is adjusted to 0.1-15 μ g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The pellicle which is the pellicle component of the organic system exposed to the inside of the mask construct equipped with a pellicle, and is characterized by consisting of components to which the heating loss by the thermogravimetric measurement method when performing heating of 4 hours at 50 degrees C does 15micro g-0.1microg content of 0.1% or more of phenol derivative.

[Claim 2] The pellicle according to claim 1 whose phenol derivative is 2 and 6-G t-butylphenol and the content of whose is 5microg-0.1microg.

[Claim 3] The pellicle according to claim 1 whose phenol derivative is 2 and 4-G t-butylphenol and the content of whose is 5microg-0.1microg.

[Claim 4] The pellicle according to claim 1 whose phenol derivative is 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol and the content of whose is 15microg-0.1microg.

[Claim 5] The manufacture approach of the pellicle according to claim 1 to 4 characterized by performing heat-treatment at 80-200 degrees C to said pellicle component beforehand.

[Claim 6] The manufacture approach of the pellicle according to claim 5 characterized by performing said heat-treatment under a nitrogen flow.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ingredient used for the pellicle used in order to prevent that a foreign matter adheres to the photo mask used at a semi-conductor and the lithography process of liquid crystal manufacture, or a reticle.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, it is carried out by manufacturing installations, such as a stepper using the photolithography technique optically copied to a substrate in circuit original drawing called a photo mask and a reticle (it abbreviates to "a mask 8" below), in a semi-conductor or the detailed circuit pattern formation of liquid crystal manufacture. Foreign matter adhesion on this mask serves as shading at the time of a circuit copy (exposure), and becomes the cause which causes the serious abnormalities to circuits, such as an open circuit and a bridge. Preventing foreign matter adhesion contamination by equipping a mask with the protection-against-dust components called the so-called pellicle as a solution to this problem is performed.

[0003] As the basic structure of a pellicle is shown in a schematic diagram 1, to the frame (it abbreviates to "the pellicle frame 2" below) which has the configuration doubled with the mask The very transparent film ("the pellicle film 1" is called below) is combined through the adhesives (it abbreviates to "the film adhesives 3" below) which have junction nature to a pellicle frame and the pellicle film to exposure. Adhesion material ("the mask binder 4" is called below) is installed in the field which faces to the pellicle film adhesion side of a pellicle frame in order to fix a pellicle to a mask furthermore. Moreover, a paint film may be installed in the medial surface of a pellicle frame or mask adhesion material for the purpose of omission prevention of the foreign matter adhering to foreign matter capture when the foreign matter has trespassed upon the interior of a pellicle, or a pellicle frame ("the pellicle inside cladding material 5" is called below). Moreover, in order to prevent degradation of the film by telescopic motion of the pellicle film by the alobar after wearing on the mask of a pellicle and a mask, an air hole 7 may be formed in a pellicle frame, and porous membrane (it abbreviates to "the air hole filter 6" below) may be installed so that an air hole 7 may be covered for foreign matter invasion prevention inside a pellicle frame.

[0004] Conventionally, many organic system ingredients are used for the member used for the pellicle which has the above-mentioned structure. For example, transparent resin according [exposure wavelength] to the cellulosic matter is used for the pellicle film to i line (365nm) by the main membrane layer. Moreover, resin, such as foaming resin system adhesion material, acrylic adhesion material, and isobutylene-isoprene-rubber system adhesion material, is used for a mask binder. Moreover, the organic system ingredient is used also about the air hole or the pellicle inside cladding material. Into an organic system ingredient, to the weatherability (**, such as heat, light, oxygen, ozone, and water) of the ingredient chosen as a member, after taking into consideration the manufacture conditions and service condition, a stabilizer is added in many cases. Especially, a phenol system derivative is added as an antioxidant for the purpose of the processing process or the oxidation degradation prevention with time by heating.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, according to examination of this invention persons, the phenol derivative matter contained in these organic system ingredients crystallized on the mask, and it found out that the foreign matter which causes a problem to a circuit pattern was generated. Then, it is limiting the amount of the phenol derivative leading to crystallization, after adding a required phenol system derivative unescapable in the organic system ingredient with which this invention's is used for a pellicle to this problem, and aims at offering the pellicle which does not produce foreign matter generating on the mask after pellicle wearing.

[0006]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is a pellicle characterize by constitute so that the heating loss by the thermogravimetric measurement method when perform heating at 50 degrees C for 4 hours include in the organic system ingredient which exposes a pellicle to the inside when equip a mask may be set to 15micro g-0.1microg in the amount of 0.1% or more of phenol derivative, and make it the interior of a mask construct become below foreign matter generating concentration substantially. Hereafter, this invention is explained to a detail. In the mask construct shown in drawing 1 which equipped the photo mask with the pellicle (however, in this examination, the pellicle 7 without the pellicle inside cladding material 5, an air hole 7, and the air hole filter 6 was used.), when the mask adhesion material containing various phenol derivatives is used, the result of having considered generating of the foreign matter on a photo mask is shown in Table 1.

[0007]

[Table 1]

表 1

番号	マスク接着材中に含有する 7x1-4誘導体	分子量	条件			結果
			加熱減量 % (50℃4hrs)	濃度 ($\mu\text{g}/\text{マスク接着材}$)	環境	異物発生
1-1	2,6-Di-tert-butylphenol	206	13.6	200	クリーンルーム [※]	有り
1-2				50	クリーンルーム [※]	有り
1-3				10	クリーンルーム [※]	無し
2-1	2,4-Di-tert-butylphenol	206	6.3	1000	クリーンルーム [※]	有り
2-2				10	クリーンルーム [※]	無し
3-1	2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxymethylphenol	236	0.3	200	クリーンルーム [※]	有り
3-2				10	クリーンルーム [※]	無し
4-1	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde	234	0.07	1000	クリーンルーム [※]	無し
5-1	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoicacid	250	0.09	1000	クリーンルーム [※]	無し
6-1	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	220	2.7	1000	クリーンルーム [※]	無し
6-2				200	クリーンルーム [※]	無し
7-1	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	220	2.7	1000	アンモニア雰囲気	有り
7-2				200	アンモニア雰囲気	有り
7-3				50	アンモニア雰囲気	有り
7-4				10	アンモニア雰囲気	無し

[0008] 0.1% or more of matter produced the problem on the mask front face, when this matter moved [the heating loss by the thermogravimetric measurement method when performing heating at 50 degrees C for 4 hours] the interior of a mask construct in the inside of a gaseous phase, since volatility was comparatively high. For example, 2 in Table 1 and 6-G t-butylphenol (13.6% of heating loss) has produced crystal generating, when it contains more than 50microg. Crystal generating is not produced in 10microg. When real use is taken into consideration, it is desirable that it is below 5microg. For example, 2 and 4-G t-butylphenol (heating loss -6.3%) has produced crystal generating, when it contains more than 1000microg. Crystal generating is not produced below in 10microg. However, when it takes into consideration that this matter is making real use the chemical structure similar to 2 and 6-G t-butylphenol, it is desirable that it is below 5microg.

[0009] For example, the 2 and 6-G t-butyl-4-hydroxymethyl phenol (0.3% of heating loss) has produced crystal generating, when it contains more than 200microg under the clean room condition which does not exist substantially [reactant gas] in an environment. Crystal generating is not produced below in 10microg. It is desirable that it is below 15microg. For example, about 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, even if it is doing 1000microg content of under the clean room condition which does not exist substantially [reactant gas] in an environment, foreign matter generating is not accepted. However, when it is kept under the ambient atmosphere of ammonia as reactant gas which may exist in a clean room, in containing more than 50microg, it has produced crystal generating. Crystal generating is not produced below in 10microg.

[0010] The 3 whose heating loss is 0.1% or less, 5-G t-butyl-4-hydroxy benzaldehyde or 3, and 5-G t-butyl-4-hydroxybenzoic acid did not carry out foreign matter generating in content of 1000microg. Thus, it is because crystalline-nucleus generating in a crystal generating mechanism differs from the reaction of crystal growth separately that the concentration upper limits which crystal generating does not produce with each matter differ, and it is thought that a concentration upper limit is determined by the start matter, the quality of an intermediate product, the quality of an end product, a substrate surface state, ambient atmosphere conditions, temperature, etc. in reaction kinetics.

[0011] Even when heating loss does not add intentionally, it may contain 0.1% or more of phenol derivative in an ingredient. For example, also when the phenol derivative with comparatively large molecular weight generally used is used, the high matter of heating loss generates by producing and low-molecular-weight-izing decomposition depending on the conditions of a processing process. Moreover, it may mix from the component which remains to processing equipment. Therefore, when using a phenol derivative for a stabilizer, 0.1% or more of phenol derivative will contain [heating loss] 0.1microg. Here, as the photo mask used by this examination is shown in drawing 1, a chromium metal is covered by one side of a quartz-glass substrate, and chrome oxide is covered by the outermost layer. Moreover, although this examination inquired with the mask binder, since the space inside the pellicle in a mask construct is a closed space mostly, with [when contained in organic system ingredients other than a mask binder / the content] the specified quantity [more than], the same phenomenon generates it.

[0012] It is choosing so that it may become the configuration that the concentration of the phenol derivative of 0.1% or more of heating loss becomes below an above-mentioned amount, in operation of this invention. Moreover, in order to remove the phenol derivative of 0.1% or more of heating loss more positively, loss in quantity of this matter is possible by performing heat-treatment of 80 degrees C or more. However, since disappearance of the effect of an

antioxidant and degradation of an organic system ingredient will advance early extremely if 200 degrees C is exceeded, it is necessary to make the upper limit of heat-treatment into 200 degrees C. It is considering as 120 degrees C or less more preferably. Moreover, about the organic system ingredient from which oxidation degradation becomes a problem by heat-treatment in the 80-200-degree C above-mentioned temperature requirement, it is solved by performing a nitrogen flow to coincidence.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Although an example etc. is used for below and this invention is further explained to it at a detail, this invention is not limited at all by these examples etc.

[Example 1] In the mask construct (however, the pellicle which does not have the pellicle inside cladding material 5, an air hole 7, and the air hole filter 7 at this examination use.) shown in drawing 1, the pellicle which equipped the pellicle frame with 0.5g of 15micro g added mask binders for 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol as an anti-oxidant was prepared. The photo mask beforehand washed with the sulfuric-acid system drug solution was equipped with this pellicle, and it was kept under the environment of two kinds such as the environment where ammonia gas exists, and the environment which does not exist substantially [reactant gas]. The foreign matter was not detected, when generating of a foreign matter was checked after three months passed.

[0014]

[Example 2] Like the example 1, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol prepared the mask binder of the concentration of which 50microg content is done into 0.5g of mask binders, and became the concentration to which 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol does 10microg content of this binder into 0.5g of mask binders when 120 degrees C and heat-treatment of 120 hours are performed. The photo mask beforehand washed with the sulfuric-acid system drug solution was equipped with the pellicle prepared with this binder, and it was kept under the environment of two kinds such as the environment where ammonia gas exists, and the environment which does not exist substantially [reactant gas]. The foreign matter was not detected, when generating of a foreign matter was checked after three months passed.

[0015]

[Example 3] Like the example 1, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol prepared the mask binder of the concentration of which 100microg content is done into 0.5g of mask binders, and became the concentration to which 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol does 10microg content of this binder into 0.5g of mask binders when 190 degrees C and heat-treatment of 6 hours are performed under a nitrogen flow. The photo mask beforehand washed with the sulfuric-acid system drug solution was equipped with the pellicle prepared with this binder, and it was kept under the environment of two kinds such as the environment where ammonia gas exists, and the environment which does not exist substantially [reactant gas]. The foreign matter was not detected, when generating of a foreign matter was checked after three months passed.

[0016]

[The example 1 of a comparison] As shown in Table 1, in the mask construct used for the pellicle, the foreign matter generated on the mask the mask binder which exceeded predetermined concentration about each matter.

[0017]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is the matter contained in the pellicle component of the organic system exposed to the inside of the mask construct equipped with a pellicle. Because the heating loss by the thermogravimetric measurement method when performing heating for 50-degree-C 4 hours sets the amount of 0.1% or more of phenol derivative to 15microg-0.1microg The concentration of this phenol derivative inside the pellicle in a mask construct turns into below concentration required for crystallization, and foreign matter generating is not produced on the mask currently produced with the chromium compound or the quartz.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-147518

(P2001-147518A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト*(参考)

G 0 3 F 1/14

G 0 3 F 1/14

J 2 H 0 9 5

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 P

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-330039

(22) 出願日 平成11年11月19日 (1999.11.19)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71) 出願人 000116851

旭化成電子株式会社

東京都墨田区錦糸三丁目2番1号

(72) 発明者 塩川 純一

宮崎県延岡市中川原町5-4960 旭化成電子株式会社内

(74) 代理人 100103436

弁理士 武井 英夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベリクル

(57) 【要約】

【課題】 ベリクルに使用される有機系材料に含有するフェノール誘導体物質がマスク上で結晶化することのないようにする。

【解決手段】 フォトマスクにベリクルを装着したマスク構成体の内面に露出する有機系材料中に含まれる、50℃で4時間の加熱を行ったときの熱重量測定法による加熱減量が0.1%以上のフェノール誘導体の量が15μg~0.1μgとなるようにする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペリクルを装着したマスク構成体の内面に露出する有機系のペリクル構成材料であって、50℃で4時間の加熱を行ったときの熱重量測定法による加熱減量が0.1%以上のフェノール誘導体を15 μ g～0.1 μ g含有する構成材料から構成されていることを特徴とするペリクル。

【請求項2】 フェノール誘導体が2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールであり、その含有量が5 μ g～0.1 μ gである請求項1記載のペリクル。

【請求項3】 フェノール誘導体が2,4-ジ-*t*-ブチルフェノールであり、その含有量が5 μ g～0.1 μ gである請求項1記載のペリクル。

【請求項4】 フェノール誘導体が2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールであり、その含有量が15 μ g～0.1 μ gである請求項1記載のペリクル。

【請求項5】 前記ペリクル構成材料に予め80～200℃での加熱処理を施すことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のペリクルの製造方法。

【請求項6】 窒素フロー下で前記加熱処理を施すことを特徴とする請求項5記載のペリクルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体ならびに液晶製造のリソグラフィ工程で使用されるフォトマスクやレティクルに異物が付着することを防止するために用いられるペリクルに使用される材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体や液晶製造の微細回路パターン形成に於いては、フォトマスクやレティクル（以下「マスク8」と略す）と呼ばれる回路原因により光学的に基板に複写するフォトリソグラフィ技術を利用したステッパー等の製造装置により行われている。このマスクへの異物付着は回路複写（露光）時の陰影となり、断線やブリッジといった回路への重大な異常を引き起こす原因となる。この問題への解決策として、いわゆるペリクルと呼ばれる防塵部品をマスクに装着することで異物付着汚染を防止することが行われている。

【0003】ペリクルの基本構造は概略図1に示すように、マスクに合わせた形状を有する枠体（以下「ペリクル枠2」と略す）に、露光に対し極めて透明な膜（以下「ペリクル膜1」と称す）が、ペリクル枠およびペリクル膜に対して接合性を有する接着剤（以下「膜接着剤3」と略す）を介して結合され、さらにペリクルをマスクに固定する目的でペリクル枠のペリクル膜接着面に対し相対する面に粘着材（以下「マスク粘着材4」と称す）が設置されている。また、ペリクル内部に異物が侵入している場合の異物捕獲やペリクル枠に付着する異物の脱落防止を目的として、ペリクル枠もしくはマスク粘

着材の内側面に塗膜を設置する場合もある（以下「ペリクル内面被覆材5」と称す）。また、ペリクルのマスクへの装着後の気圧変化によるペリクル膜の伸縮による膜およびマスクの劣化を防止するためにペリクル枠に通気孔7を設け、ペリクル枠内部への異物侵入防止のために通気孔7を覆うように多孔質膜（以下「通気孔フィルター6」と略す）を設置する場合もある。

【0004】従来、上記構造を有するペリクルに使用される部材には有機系材料が多く用いられている。例えば、露光波長がi線（365nm）までのペリクル膜にはセルロース誘導体物質による透明な樹脂が主膜層に使用される。また、マスク粘着材には発泡樹脂系粘着材、アクリル系粘着材、ブチルゴム系粘着材等の樹脂が使用される。また、通気孔やペリクル内面被覆材についても有機系材料が使用されている。有機系材料には、部材として選択された材料の耐候性（熱、光、酸素、オゾン、水、等々）に対して、その製造条件や使用条件を考慮した上で安定剤を添加する場合が多い。特に、加熱による加工プロセスもしくは経時的な酸化劣化防止を目的として、酸化防止剤としてフェノール系誘導体が添加される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、本発明者らの検討によれば、これらの有機系材料に含まれるフェノール誘導体物質が、マスク上で結晶化し、回路パターンに問題を起こす異物が発生することを見出した。そこで、かかる問題に対し、本発明は、ペリクルに使用される有機系材料中に、不可避免的に必要であるフェノール系誘導体を添加した上で、結晶化の原因となるフェノール誘導体の量を限定することで、ペリクル装着後のマスク上での異物発生を生じることのないペリクルを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、ペリクルをマスクに装着したときの内面に露出する有機系材料中に含まれる、50℃で4時間加熱を行ったときの熱重量測定法による加熱減量が0.1%以上のフェノール誘導体の量を15 μ g～0.1 μ gとなるように構成し、マスク構成体内部が実質的に異物発生濃度以下となるようにすることを特徴とするペリクルである。以下、本発明を詳細に説明する。フォトマスクにペリクルを装着した図1に示すマスク構成体において（但し、本検討ではペリクル内面被覆材5、通気孔7、通気孔フィルター6の無いペリクル7を使用した。）、種々のフェノール誘導体を含有したマスク粘着材を使用したときに、フォトマスク上での異物の発生を検討した結果を表1に示す。

【0007】

【表1】

表 1

番号	マスク接着材中に含有するフェノール誘導体	条件				結果
		分子量	加熱減量 % (50℃4hrs)	濃度 ($\mu\text{g}/\text{マス接着材}$)	環境	異物発生
1-1	2,6-Di-tert-butylphenol	206	13.6	200	クリーンルーム [※]	有り
1-2				50	クリーンルーム [※]	有り
1-3				10	クリーンルーム [※]	無し
2-1	2,4-Di-tert-butylphenol	206	6.3	1000	クリーンルーム [※]	有り
2-2				10	クリーンルーム [※]	無し
3-1	2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxymethylphenol	236	0.3	200	クリーンルーム [※]	有り
3-2				10	クリーンルーム [※]	無し
4-1	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde	234	0.07	1000	クリーンルーム [※]	無し
5-1	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoicacid	250	0.09	1000	クリーンルーム [※]	無し
6-1	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	220	2.7	1000	クリーンルーム [※]	無し
6-2				200	クリーンルーム [※]	無し
7-1	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	220	2.7	1000	アンモニア雰囲気	有り
7-2				200	アンモニア雰囲気	有り
7-3				50	アンモニア雰囲気	有り
7-4				10	アンモニア雰囲気	無し

【0008】50℃で4時間加熱を行ったときの熱重量測定法による加熱減量が0.1%以上の物質は比較的揮発性が高いため、マスク構成体の内部を該物質が気相中を移動することによりマスク表面で問題を生じた。例えば、表1中2,6-ジ-tert-ブチルフェノール(加熱減量13.6%)は、50 μg 以上含有する場合には結晶発生を生じている。10 μg では結晶発生は生じない。実使用を考慮した場合には5 μg 以下であることが好ましい。例えば2,4-ジ-tert-ブチルフェノール(加熱減量6.3%)は、1000 μg 以上含有する場合には結晶発生を生じている。10 μg 以下では結晶発生は生じていない。しかし実使用には、該物質が2,6-ジ-tert-ブチルフェノールと類似の化学構造をしていることを考慮すると、5 μg 以下であることが好ましい。

【0009】例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール(加熱減量0.3%)は環境中に反応性ガスの実質的に存在しないクリーンルーム条件下において、200 μg 以上含有する場合には結晶発生を生じている。10 μg 以下では結晶発生は生じていない。15 μg 以下であることが好ましい。例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールについては、環境中に反応性ガスの実質的に存在しないクリーンルーム条件下においては、1000 μg 含有していても異物発生が認められない。しかし、クリーンルームで存在しうる反応性ガスとしてアンモニアの雰囲気下で保管を行った場合、50 μg 以上含有する場合には結晶発生を生じている。10 μg 以下では結晶発生は生じていない。

【0010】加熱減量が0.1%以下である3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒドや3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸は1000 μg の含有においても異物発生しなかった。このよう

に、個々の物質により結晶発生の生じることのなき濃度上限が異なることは、結晶発生メカニズムにおける結晶核発生および結晶成長の反応が個々に異なるためであり、スタート物質、中間生成物質、最終生成物質、基板表面状態、雰囲気条件、温度等により、濃度上限は反応速度論的に決定されるものと考えられる。

【0011】加熱減量が0.1%以上のフェノール誘導体は、意図的に添加しない場合でも材料中に含有する場合がある。例えば、一般的に使用される比較的分分子量の大きいフェノール誘導体を使用した場合にも、加工プロセスの条件によっては分解を生じ、低分子量化することで加熱減量の高い物質が生成する。また、加工装置に残留する成分から混入する場合もある。したがって、フェノール誘導体を安定剤に用いる場合には、加熱減量が0.1%以上のフェノール誘導体が0.1 μg は含有してしまう。ここで、本検討で使用したフォトリソマスクは図1に示すように、石英ガラス基板の片面に金属クロムが被覆され、最外層には酸化クロムが被覆されている。また、本検討はマスク接着材により検討を行ったが、マスク構成体におけるペリクル内部の空間はほぼ密閉空間であるため、マスク接着材以外の有機系材料に含まれていた場合においても、その含有量が所定量以上であれば同じ現象が発生する。

【0012】本発明の実施にあたっては、加熱減量0.1%以上のフェノール誘導体の濃度が上述の量以下となる構成となるよう選択することである。また、より積極的に加熱減量0.1%以上のフェノール誘導体の除去を行うためには、80℃以上の加熱処理を行うことで該物質の減量が可能である。ただし、200℃を越えると酸化防止剤の効力の消失と有機系材料の劣化が極めて早く進行するので、加熱処理の上限は200℃とする必要がある。より好ましくは120℃以下とすることである。

また前述の80～200℃の温度範囲での加熱処理により酸化劣化が問題になる有機系材料については、窒素フローを同時に行うことで解決される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を実施例などを用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

【実施例1】図1に示すマスク構成体（但し、本検討ではペリクル内面被覆材5、通気孔7、通気孔フィルター7の無いペリクルを使用。）において、酸化防止剤として、2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを15μg添加したマスク接着材0.5gをペリクル枠に装着したペリクルを用意した。このペリクルを、予め硫酸系薬液で洗浄したフォトマスクに装着し、アンモニアガスの存在する環境と反応性ガスの実質的に存在しない環境の2種類の環境下に保管した。3ヶ月経過した後に異物の発生を確認したところ異物は検出されなかった。

【0014】

【実施例2】実施例1と同様に、2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールがマスク接着材0.5g中に50μg含有する濃度のマスク接着材を用意し、該接着材を120℃、120時間の加熱処理を行ったところ、2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールがマスク接着材0.5g中に10μg含有する濃度となった。この接着材により用意したペリクルを、予め硫酸系薬液で洗浄したフォトマスクに装着し、アンモニアガスの存在する環境と反応性ガスの実質的に存在しない環境の2種類の環境下に保管した。3ヶ月経過した後に異物の発生を確認したところ異物は検出されなかった。

【0015】

【実施例3】実施例1と同様に、2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールがマスク接着材0.5g中に100μg含有する濃度のマスク接着材を用意し、該接

着材を窒素フロー下で190℃、6時間の加熱処理を行ったところ、2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールがマスク接着材0.5g中に10μg含有する濃度となった。この接着材により用意したペリクルを、予め硫酸系薬液で洗浄したフォトマスクに装着し、アンモニアガスの存在する環境と反応性ガスの実質的に存在しない環境の2種類の環境下に保管した。3ヶ月経過した後に異物の発生を確認したところ異物は検出されなかった。

【0016】

【比較例1】表1に示すように、各々の物質について所定の濃度を越えたマスク接着材をペリクルに使用したマスク構成体では、マスク上に異物が発生した。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、ペリクルを装着したマスク構成体の内面に露出する有機系のペリクル構成材料に含まれる物質であって、50℃4時間加熱を行ったときの熱重量測定法による加熱減量が0.1%以上のフェノール誘導体の量を15μg～0.1μgとすることで、マスク構成体におけるペリクル内部の該フェノール誘導体の濃度が結晶化に必要な濃度以下になり、クロム化合物あるいは石英で作製されているマスク上に異物発生を生じないものとなる。

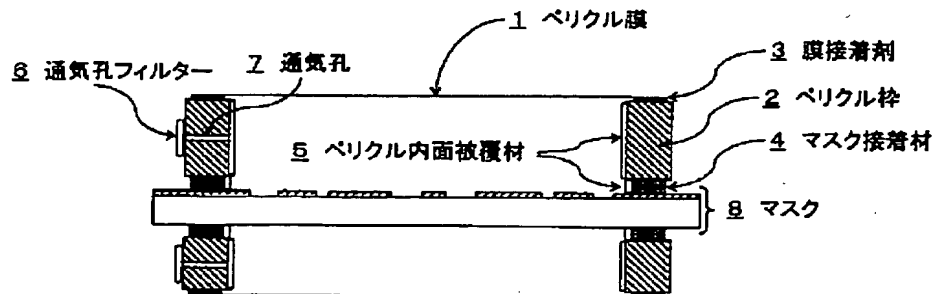
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、マスク構成体を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 ペリクル膜
- 2 ペリクル枠
- 3 膜接着剤
- 4 マスク接着材
- 5 ペリクル内面被覆材
- 6 通気孔フィルター
- 7 通気孔

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 今井 秀秋
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

Fターム(参考) 2H095 BC33 BC34